

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-186142

(P2000-186142A)

(43)公開日 平成12年7月4日(2000.7.4)

(51)Int.Cl.⁷

C 0 8 G. 69/28

識別記号

F I

C 0 8 G. 69/28

テマコード(参考)

4 J 0 0 1

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 8 頁)

(21)出願番号 特願平10-362392

(22)出願日 平成10年12月21日(1998.12.21)

(71)出願人 000001085

株式会社クラレ

岡山県倉敷市酒津1621番地

(72)発明者 岡 秀明

岡山県倉敷市酒津2045番地の1 株式会社

クラレ内

(72)発明者 田村 興造

岡山県倉敷市酒津2045番地の1 株式会社

クラレ内

(74)代理人 100080791

弁理士 高島 一

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ポリアミドの製造方法

(57)【要約】

【課題】 色調、耐加水分解性に優れた半芳香族ポリアミドの製造方法の提供。

【解決手段】 主としてテレフタル酸単位と炭素数6～18の脂肪族アルキレンジアミン単位とからなるポリアミドの製造に際し、原料アミンのアミノ基と原料カルボン酸のカルボキシル基との反応率が75%～97%、末端カルボキシル基[COOH] (mmol/g) /末端アミノ基[NH₂] (mmol/g) が150/100～50/100、かつ[COOH] - [NH₂] の絶対値が0.2mmol/g以下のプレポリマーを製造し、次いで350℃以下の温度かつ熔融滞留時間が5分以下の条件で熔融重合し、原料アミンのアミノ基と原料カルボン酸のカルボキシル基との反応率が98%以上、末端カルボキシル基[COOH]が0.2mmol/g以下、かつ末端アミノ基[NH₂]が0.2mmol/g以下のポリアミドを得る。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 テレフタル酸単位を60～100モル%含有するジカルボン酸単位と、炭素数6～18の脂肪族アルキレンジアミン単位を60～100モル%含有するジアミン単位とからなるポリアミドを製造するに際し、

(1) 原料アミンのアミノ基と原料カルボン酸のカルボキシル基との反応率が75%～97%であり、末端カルボキシル基[COOH] (mmol/g) /末端アミノ基[NH₂] (mmol/g) が150/100～50/100であり、かつ[COOH] - [NH₂] の絶対値が0.2mmol/g以下であるプレポリマーを製造し、次いで、

(2) このプレポリマーを、350℃以下の温度かつ溶融滞留時間が5分以下の条件で溶融重合し、原料アミンのアミノ基と原料カルボン酸のカルボキシル基との反応率が98%以上、末端カルボキシル基[COOH]が0.2mmol/g以下、かつ末端アミノ基[NH₂] が0.2mmol/g以下のポリアミドを得ることを特徴とするポリアミドの製造方法。

【請求項2】 炭素数6～18の脂肪族アルキレンジアミン単位が、炭素数6～9の脂肪族アルキレンジアミン単位である請求項1記載の製造方法。

【請求項3】 炭素数6～18の脂肪族アルキレンジアミン単位が、1, 9-ノナンジアミン単位および2-メチル-1, 8-オクタンジアミン単位からなる群より選ばれる少なくとも1つである請求項1記載の製造方法。

【請求項4】 プレポリマーを2軸押出機により340℃以下の温度で溶融重合する請求項1～3のいずれかに記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、半芳香族ポリアミドの製造方法に関する。詳しくは、色調および耐加水分解性が著しく優れる半芳香族ポリアミドの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来からナイロン6、ナイロン66等に代表される結晶性ポリアミドは、その優れた特性と溶融成形の容易さから、衣料用、産業資材用繊維、あるいは汎用のエンジニアリングプラスチックとして広く用いられているが、一方では、耐熱性不足、吸水による寸法安定性不良等の問題点も指摘されている。特に近年の表面実装技術(SMT)の発展に伴うリフローハンダ耐熱性を必要とする電気・電子分野、あるいは年々耐熱性への要求が高まる自動車のエンジンルーム部品等においては、従来のポリアミドの使用が困難となっており、より耐熱性に優れたポリアミドが要求されている。

【0003】 このような世の中での要求に対し、テレフタル酸と脂肪族アルキレンジアミンからなる半芳香族ポリアミドが種々提案されている。最も代表的なものは、

1, 6-ヘキサレンジアミンとテレフタル酸からなる半芳

香族ポリアミド(PA6-Tと略称することがある)を主骨格とし、これに、イソフタル酸、アジピン酸等の第3成分を共重合して溶融成形性を持たせた変性PA6-Tである。変性PA6-Tの製造方法としては、2軸押出機を使用した溶融重合法が知られている。特開昭61-228022号公報には低次縮合物を溶融状態で剪断条件下に2軸押出機等の混練手段を用いて加熱してプレポリマーとし、次いで該プレポリマーを固相重合する方法が提案されている。特開平4-53825号公報にはアミノ基リッチなプレポリマーを溶融押出機で重合する際に不足のカルボン酸成分を添加しながら高重合度化する方法が提案されている。特開平8-109225号公報にはL/Dが2以下のスクリュースegmentを含む2軸スクリュース押出機を用いて高重合度化する方法が提案されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 本発明者らの研究によれば、上記のような方法で得られた半芳香族ポリアミドは色調や耐加水分解性等の物性が必ずしも満足できるものではなかった。

【0005】 本発明の目的は、色調が優れるとともに、耐加水分解性に優れた半芳香族ポリアミドの製造方法を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、上記の課題を解決するために鋭意研究した結果、半芳香族ポリアミドを製造するに際し、特定の反応率および末端構造を有するプレポリマーを特定の条件で溶融重合することによって初めて、耐加水分解性が優れ、色調に優れた半芳香族ポリアミドを得ることができることを見だし、本発明を完成するに至った。

【0007】 即ち、本発明は以下の通りである。

①テレフタル酸単位を60～100モル%含有するジカルボン酸単位と、炭素数6～18の脂肪族アルキレンジアミン単位を60～100モル%含有するジアミン単位とからなるポリアミドを製造するに際し、(1) 原料アミンのアミノ基と原料カルボン酸のカルボキシル基との反応率が75%～97%であり、末端カルボキシル基[COOH] (mmol/g) /末端アミノ基[NH₂] (mmol/g) が150/100～50/100であり、かつ[COOH] - [NH₂] の絶対値が0.2mmol/g以下であるプレポリマーを製造し、次いで、(2) このプレポリマーを、350℃以下の温度かつ溶融滞留時間が5分以下の条件で溶融重合し、原料アミンのアミノ基と原料カルボン酸のカルボキシル基との反応率が98%以上、末端カルボキシル基[COOH]が0.2mmol/g以下、かつ末端アミノ基[NH₂] が0.2mmol/g以下のポリアミドを得ることを特徴とするポリアミドの製造方法。

②炭素数6～18の脂肪族アルキレンジアミン単位が、炭素数6～9の脂肪族アルキレンジアミン単位である上

記①記載の製造方法。

③炭素数6～18の脂肪族アルキレンジアミン単位が、1, 9-ノナンジアミン単位および2-メチル-1, 8-オクタンジアミン単位からなる群より選ばれる少なくとも1つである上記①記載の製造方法。

④プレポリマーを2軸押出機により340℃以下の温度で熔融重合する上記①～③のいずれかに記載の製造方法。

【0008】

【発明の実施の形態】以下、本発明を具体的に説明する。本発明により製造される半芳香族ポリアミドは、ジカルボン酸単位としてテレフタル酸単位を60～100モル%、好ましくは70～100モル%、より好ましくは90～100モル%含有する。テレフタル酸単位が60モル%未満の場合にはポリアミドの低吸水性、耐薬品性等の諸物性が低下する。

【0009】テレフタル酸単位以外の他のジカルボン酸単位としては、例えば、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ジメチルマロン酸、3, 3-ジエチルコハク酸、2, 2-ジメチルグルタル酸、2-メチルアジピン酸、トリメチルアジピン酸等の脂肪族ジカルボン酸；1, 3-シクロペンタンジカルボン酸、1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸等の脂環式ジカルボン酸；イソフタル酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸、2, 7-ナフタレンジカルボン酸、1, 4-ナフタレンジカルボン酸、1, 4-フェニレンジオキシジ酢酸、1, 3-フェニレンジオキシジ酢酸、ジフェン酸、4, 4'-ビフェニルジカルボン酸、4, 4'-オキシジ安息香酸、ジフェニルメタン-4, 4'-ジカルボン酸、ジフェニルスルホン-4, 4'-ジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸から誘導される単位を挙げることができる。これらの単位は1種または2種以上用いることができる。これらの中でも芳香族ジカルボン酸から誘導される単位が好ましい。さらに、トリメリット酸、トリメシン酸、ピロメリット酸等の多価カルボン酸から誘導される単位をポリアミドの熔融成形が可能な範囲内で含有させることもできる。

【0010】本発明により製造される半芳香族ポリアミドは、ジアミン単位として炭素数6～18の脂肪族アルキレンジアミン単位を60～100モル%、好ましくは75～100モル%、より好ましくは90～100モル%含有する。炭素数6～18の脂肪族アルキレンジアミン単位が60モル%未満の場合にはポリアミドの耐熱性、低吸水性、耐薬品性等の諸物性が低下する。かかる炭素数6～18の脂肪族アルキレンジアミン単位としては、例えば、1, 6-ヘキサレンジアミン、1, 7-ヘプタンジアミン、1, 8-オクタンジアミン、1, 9-ノナンジアミン、1, 10-デカンジアミン、1, 11-ウンデカンジアミン、1, 12-ドデカンジアミン等の

直鎖状脂肪族アルキレンジアミン；1-ブチル-1, 2-エタンジアミン、1, 1-ジメチル-1, 4-ブタンジアミン、1-エチル-1, 4-ブタンジアミン、1, 2-ジメチル-1, 4-ブタンジアミン、1, 3-ジメチル-1, 4-ブタンジアミン、1, 4-ジメチル-1, 4-ブタンジアミン、2, 3-ジメチル-1, 4-ブタンジアミン、2-メチル-1, 5-ペンタンジアミン、3-メチル-1, 5-ペンタンジアミン、2, 5-ジメチル-1, 6-ヘキサレンジアミン、2, 4-ジメチル-1, 6-ヘキサレンジアミン、3, 3-ジメチル-1, 6-ヘキサレンジアミン、2, 2-ジメチル-1, 6-ヘキサレンジアミン、2, 2, 4-トリメチル-1, 6-ヘキサレンジアミン、2, 4, 4-トリメチル-1, 6-ヘキサレンジアミン、2, 4-ジエチル-1, 6-ヘキサレンジアミン、2, 2-ジメチル-1, 7-ヘプタンジアミン、2, 3-ジメチル-1, 7-ヘプタンジアミン、2, 4-ジメチル-1, 7-ヘプタンジアミン、2, 5-ジメチル-1, 7-ヘプタンジアミン、2-メチル-1, 8-オクタンジアミン、3-メチル-1, 8-オクタンジアミン、4-メチル-1, 8-オクタンジアミン、1, 3-ジメチル-1, 8-オクタンジアミン、1, 4-ジメチル-1, 8-オクタンジアミン、2, 4-ジメチル-1, 8-オクタンジアミン、3, 4-ジメチル-1, 8-オクタンジアミン、4, 5-ジメチル-1, 8-オクタンジアミン、2, 2-ジメチル-1, 8-オクタンジアミン、3, 3-ジメチル-1, 8-オクタンジアミン、4, 4-ジメチル-1, 8-オクタンジアミン、5-メチル-1, 9-ノナンジアミン等の分岐鎖状脂肪族アルキレンジアミン等から誘導される単位を挙げることができ、これらのうち1種または2種以上を用いることができる。

【0011】上記の炭素数6～18の脂肪族アルキレンジアミン単位の中では、炭素数6～9の脂肪族アルキレンジアミン単位が好ましく、1, 6-ヘキサレンジアミン、2-メチル-1, 8-オクタンジアミン、1, 9-ノナンジアミンから誘導される単位がより好ましく、1, 9-ノナンジアミン（NMDA）単位および2-メチル-1, 8-オクタンジアミン（MODA）単位が特に好ましい。好適には、NMDA単位およびMODA単位を、NMDA単位：MODA単位が100：0～20：80（モル比）、中でも99：1～30：70、特に98：2～40：60となるような割合で用いるのが好ましい。脂肪族アルキレンジアミン単位として、1, 9-ノナンジアミン単位と2-メチル-1, 8-オクタンジアミン単位を上記の割合で併用することにより、特に耐熱老化性および色調に優れたポリアミドが得られる。

【0012】上記の炭素数6～18の脂肪族アルキレンジアミン単位以外に用いることができるジアミン単位としては、例えば、エチレンジアミン、プロピレンジアミ

ン、1, 4-ブタンジアミン等の脂肪族ジアミン; シクロヘキサンジアミン、メチルシクロヘキサンジアミン、イソホロンジアミン、ノルボルナンジメチルアミン、トリシクロデカンジメチルアミン等の脂環式ジアミン; p-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、p-キシリレンジアミン、m-キシリレンジアミン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル等の芳香族ジアミン等から誘導される単位を挙げることができる。これらのうち1種または2種以上を用いることができる。

【0013】本発明では、まず、第1段階として、原料アミンのアミノ基と原料カルボン酸のカルボキシル基との反応率が75%~97%であり、末端カルボキシル基[COOH] (mmol/g) / 末端アミノ基[NH₂] (mmol/g) が150/100~50/100であり、かつ[COOH]-[NH₂]の絶対値が0.2 mmol/g以下であるプレポリマーを製造する。

【0014】上記の反応率は好ましくは80%~95%である。当該反応率が上記範囲であれば、後の熔融重合工程での着色が小さく、耐加水分解性の高いポリアミドが得られる。この反応率は、適当な反応温度、反応時間を採用することにより容易にコントロールすることができる。

【0015】プレポリマーを製造する方法としては、特に限定されないが、例えば、まず水を溶媒として50℃~100℃程度の温度でナイロン塩を合成し、次いで耐圧容器中で200℃~300℃程度の温度で加圧下に加熱する方法; キシレン等の分散媒中で原料のアミンとカルボン酸を加熱して直接重縮合する方法; DMF等の溶媒中でアミンとカルボン酸クロライドを反応させる方法等が挙げられる。

【0016】また、上記のプレポリマーにおいては、末端カルボキシル基[COOH] (mmol/g) / 末端アミノ基[NH₂] (mmol/g) は150/100~50/100であることが必要であり、好ましくは130/100~70/100である。[COOH]/[NH₂]がこの範囲であれば、耐加水分解性に優れたポリアミドが得られる。

【0017】さらに、上記のプレポリマーにおいては、[COOH]-[NH₂]の絶対値は0.2 mmol/g以下であることが必要である。この[COOH]-[NH₂]は好ましくは0.15 mmol/g以下である。[COOH]-[NH₂]の絶対値がこの範囲であれば、耐加水分解性に優れたポリアミドが得られる。

【0018】プレポリマーの末端構造を上述の範囲にコントロールするには、仕込み原料を、カルボキシル基[COOH]/アミノ基[NH₂]のモル比が、112.5/100~87.5/100、好ましくは107.5/100~92.5/100の割合となるように仕込み、200℃以上、10気圧以上の条件下で反応させることが必要で

ある。

【0019】上記のプレポリマーの形状は、粉末状、顆粒状、ペレット状のいずれかであることが好ましく、2軸押出機等の熔融重合装置に支障が無い程度であれば、多少の塊(粒子の膠着物等)が混入していても差支えない。また、後の熔融重合工程における生産性を高くする観点から、プレポリマーの嵩比重は0.1 g/cc以上であることが好ましい。更に、プレポリマーはその製造工程で使用された水等の溶媒を含んでいてもよいが、後の熔融重合工程における生産性を高くする観点から、乾燥等の方法で溶媒を5%以下程度まで除去したものであることが好ましい。更に、後の熔融重合工程における樹脂の着色を抑制する観点から、プレポリマーは酸素含有量が100 ppm以下の窒素雰囲気中で取り扱うことが好ましい。

【0020】次に、第2段階として、このプレポリマーを350℃以下の温度かつ熔融滞留時間が5分以下の条件下で熔融重合して、原料アミンのアミノ基と原料カルボン酸のカルボキシル基との反応率が98%以上、末端カルボキシル基[COOH]が0.2 mmol/g以下、かつ末端アミノ基[NH₂]が0.2 mmol/g以下のポリアミドを得る。

【0021】本発明で使用する熔融重合装置は、特に限定されるものではないが、生産効率が高く、熱劣化の少ない樹脂が得られる点で2軸押出機が好ましい。2軸押出機としては、ベント口を有するタイプのものが好ましく、より好ましくは、ベント口を2個以上有するものである。ベント口は必要に応じて常圧開放、或いは、ポンプで吸引して減圧にして使用することができる。通常、第1ベントは窒素流通下開放、第2ベント以降は減圧度を徐々に高めた設定とすることが好ましい。このようなベント設定により、重合度を効率よく高めることができる。また、熔融と重合に十分な熱量を与える観点から、押出機のL/Dは10以上60以下、中でも15以上50以下、特に20以上40以下であることが好ましい。

【0022】本発明では、熔融重合温度は、350℃以下、好ましくは(融点+10℃)~340℃である。熔融重合温度が350℃を超えると着色したポリアミドしか得られない。樹脂温度は熔融重合装置の設定温度に比較して、摩擦により高温になっている場合があるため、樹脂温度計を熔融重合装置に設置するか、或いはノズルから出てきた樹脂温度を温度計で測定することにより計測する。

【0023】本発明では、熔融重合装置での熔融滞留時間は5分以下、好ましくは1分~4分である。この範囲であれば色調が優れたポリアミドが得られる。

【0024】上記の条件により前記のプレポリマーを熔融重合して得られたポリアミドは、原料アミンのアミノ基と原料カルボン酸のカルボキシル基との反応率が98%以上であることが必要である。この反応率は好ましくは99~100%である。このようなポリアミドは上記

の熔融重合条件を採用することにより得られる。

【0025】また、得られたポリアミドは、末端カルボキシル基[COOH]が0.2mmol/g以下、かつ末端アミノ基[NH₂]が0.2mmol/g以下であることが必要である。[COOH]が0.2mmol/gを超える場合、得られるポリアミドの耐加水分解性が著しく劣る。また、[NH₂]が0.2mmol/gを超える場合には、得られるポリアミドを高温に長期間晒した際に着色が顕著となる。好ましくは末端カルボキシル基[COOH]は0.15mmol/g以下、末端アミノ基[NH₂]は0.15mmol/g以下である。ポリアミドの末端構造を上記範囲にコントロールするには、前記のとおり、[COOH]/[NH₂]の割合が150/100~50/100であり、且つ、[COOH]-[NH₂]の絶対値が0.2mmol/g以下であるプレポリマーを使用することが必要である。

【0026】本発明の製造法においては、上述のような末端構造制御のために末端封止剤を使用することが好ましい。末端封止剤としては、ポリアミド末端のアミノ基またはカルボキシル基と反応性を有する単官能性の化合物であれば特に制限はないが、反応性および封止末端の安定性等の点から、モノカルボン酸またはモノアミンが好ましく、特に取扱いの容易さ等の点から、モノカルボン酸がより好ましい。末端封止剤は塩合成工程、プレポリマー合成工程、重合工程のいずれの段階で添加してもよいが、塩合成工程において、ジアミン、ジカルボン酸と同時に添加するのが好ましい。また、末端封止剤の添加量については、目標とする重合度、得られるポリアミドの末端構造制御の目的で、例えばモノカルボン酸を使用する場合、原料ジアミンに対して0~10モル%程度の範囲で任意に選択することができる。

【0027】末端封止剤として使用されるモノカルボン酸としては、アミノ基との反応性を有するものであれば特に制限はないが、例えば、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、カブロン酸、カプリル酸、ラウリン酸、トリデシル酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ピバリン酸、イソブチル酸等の脂肪族モノカルボン酸；シクロヘキサカルボン酸等の脂環式モノカルボン酸；安息香酸、トルイル酸、 α -ナフタレンカルボン酸、 β -ナフタレンカルボン酸、メチルナフタレンカルボン酸、フェニル酢酸等の芳香族モノカルボン酸等を挙げることができる。これらは1種または2種以上を用いることができる。これらの中でも、反応性、封止末端の安定性、価格等の点から、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、カブロン酸、カプリル酸、ラウリン酸、トリデシル酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、安息香酸が好ましい。

【0028】末端封止剤として使用されるモノアミンとしては、カルボキシル基との反応性を有するものであれば特に制限はないが、例えば、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン、ヘキシルアミ

ン、オクチルアミン、デシルアミン、ステアリアルアミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、ジブチルアミン等の脂肪族モノアミン；シクロヘキシルアミン、ジシクロヘキシルアミン等の脂環式モノアミン；アニリン、トルイジン、ジフェニルアミン、ナフチルアミン等の芳香族モノアミン等を挙げることができる。これらは1種または2種以上を用いることができる。これらの中でも、反応性、沸点、封止末端の安定性および価格等の点から、ブチルアミン、ヘキシルアミン、オクチルアミン、デシルアミン、ステアリアルアミン、シクロヘキシルアミン、アニリンが好ましい。

【0029】本発明においては、重縮合速度の増加および重合時に生成したポリアミドが劣化するのを防止する目的で、リン酸、亜リン酸、次亜リン酸またはそれらの塩あるいはエステル等のリン系触媒を反応系に添加するのが好ましい。このうち、生成するポリアミドの品質が優れる点から、次亜リン酸誘導体、特に次亜リン酸ナトリウムが価格および取り扱いの容易さから好ましい。これらのリン系触媒の添加量は原料のジカルボン酸およびジアミン並びに末端封止剤のモノカルボン酸およびモノアミンの合計重量に対して0.01~5重量%、中でも0.05~2重量%、特に0.07~1重量%が好ましい。

【0030】本発明の製造法により得られたポリアミドには、必要に応じて、タルク、カオリン、クレイ、シリカ、アルミナ、酸化チタン、炭酸カルシウム、酸化亜鉛、窒化ホウ素、マイカ、チタン酸カリウム、ケイ酸カルシウム、硫酸マグネシウム、ホウ酸アルミニウム、ワラストナイト、アスベスト、ガラスビーズ、カーボンブラック、グラファイト、二硫化モリブデン、ポリテトラフルオロエチレン等の粉末状充填剤；ガラス繊維、炭素繊維、ポリパラフェニレンテレフタルアミド繊維、ポリメタフェニレンテレフタルアミド繊維、ポリパラフェニレンイソフタルアミド繊維、ポリメタフェニレンイソフタルアミド繊維、ジアミノジフェニルエーテルとテレフタル酸またはイソフタル酸の縮合物から得られる繊維等の全芳香族ポリアミド繊維、全芳香族液晶ポリエステル繊維等の有機系の繊維状充填剤、ホウ素繊維等の繊維状充填剤；臭素化ポリスチレン、臭素化ポリフェニレンオキシド等の臭素化ポリマー、三酸化アンチモン、五酸化アンチモン、アンチモン酸ソーダ等のアンチモン化合物、水酸化マグネシウム等の金属水酸化物等の難燃剤；ポリフェニレンスルフィド、熔融液晶ポリエステル、シンジオタクチックポリスチレン、ナイロン46、ナイロン66等の脂肪族ポリアミド、非晶性半芳香族ポリアミド、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン、PET、PBT等のポリエステル、ポリフェニレンオキシド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリケトン、ポリカーボネート、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、等の他種ポリマー；着色剤；紫外線吸収剤；光安定

化剤；ヒンダードフェノール系、チオ系、リン系、アミン系等の酸化防止剤；タルク等の結晶核剤；帯電防止剤；可塑剤；離型剤；滑剤等を配合することもできる。

【0031】上記の各種添加剤の添加方法としては、例えば、ポリアミドの重合時に添加する方法、得られたポリアミドに配合した後に熔融混練する方法等が挙げられる。

【0032】上記のようにして製造したポリアミドは、通常の熔融成形法、例えば、圧縮成形法、射出成形法、押出成形法等により、着色のない色調の優れた成形品を製造することができる。

【0033】例えば、本発明により得られるポリアミドをシリンダ温度が280～350℃に調整された射出成形機のシリンダ内で熔融させ、所定の形状の金型内に導入（射出）することにより成形品を製造することができる。また、上記のシリンダ温度に調整された押出機内でポリアミドを熔融させ、口金ノズルより紡出することにより繊維を製造することができる。さらに、上記のシリンダ温度に調整された押出機内でポリアミドを熔融させTダイから押し出すことにより、フィルムやシートを製造することができる。さらに、インフレーション成形、吹き込み成形等によって、フィルム、シート、ボトル等の成形品を製造することができる。

【0034】上記のような成形品は、さらに表面に塗料、金属、あるいは他種ポリマー等の被覆層を形成した状態で使用することもできる。

【0035】本発明により得られるポリアミドは、例えば、ギヤおよびカム等のような機械部品、コネクタ、スイッチ、リレー、MID、プリント配線板、電子部品のハウジング等のような電子部品、フィルム、シート、繊維等種々の形態の成形品を製造するための原料として用いることができる。特に、高度な耐熱老化性が要求される用途に用いることが可能であり、例えば、自動車内外装部品、自動車のエンジンルーム内の機械部品、自動車の電装部品等の製造原料として好適に使用することができる。

【0036】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらにより何ら制限されるものではない。なお、実施例中の反応率、末端カルボキシル基[COOH]、末端アミノ基[NH₂]、樹脂の色調、成形品の耐加水分解性、成形品の耐熱老化性は以下の方法により測定した。

【0037】1. 反応率、[COOH]および[NH₂]

¹H-NMR（500MHz、重水素化トリフルオロ酢酸中、50℃で測定）を用い、各末端基、および、鎖中ジアミン成分の特性シグナルの積分値よりカルボキシル基末端、アミノ基末端、封止末端および鎖中のジアミン構造単位ごとのモル比をそれぞれ測定し、下記の式から反応率、[COOH]および[NH₂]を求めた。

繰返し単位数 $N = 2D / (A + B + C)$

分子量 $M = (\text{繰返し単位あたりの分子量}) \times N$

反応率 $= 4N / (4N + A + B)$

$[COOH] = [2A / M (A + B + C)] \times 1000 \text{ (mmol/g)}$

$[NH_2] = [2B / M (A + B + C)] \times 1000 \text{ (mmol/g)}$

A：カルボキシル基のモル比

B：アミノ基のモル比

C：封止末端のモル比

D：鎖中のジアミン構造単位のモル比

【0038】2. 樹脂の色調

2軸押出機による熔融重合を行って得られたポリマーの色調を目視で評価した。

【0039】3. 耐加水分解性

JIS2号（厚み2mm）のダンベル型成形品を射出成形により作製し、それをオートクレーブを使用して130℃の50%エチレングリコール水溶液中に120時間浸漬した。処理前後の試験片の引張強度を、JISK7113に準拠して測定し、処理前の強度に対する処理後の強度の保持率を算出した。

【0040】4. 耐熱老化性

JIS2号（厚み2mm）のダンベル型成形品を射出成形により作製し、150℃のギヤオープン中で100時間処理したときの着色の度合いを目視で評価した。

【0041】実施例1

テレフタル酸3269.5g（19.60モル）、1,9-ノナンジアミン2690.9g（17.0モル）、2-メチル-1,8-オクタンジアミン474.9（3.0モル）、安息香酸97.7g（0.80モル）、次亜リン酸ナトリウム水和物6.5g（原料に対して0.1重量%）および蒸留水2.2リットルを、内容積20リットルのオートクレーブに入れ、窒素置換した。100℃で30分間攪拌し、2時間かけて内部温度を210℃に昇温した。この時、オートクレーブは22kg/cm²まで昇圧した。そのまま1時間反応を続けた後、230℃に昇温し、その後2時間、230℃に温度を保ち、水蒸気を徐々に抜いて圧力を22kg/cm²に保ちながら反応させた。次に、30分かけて圧力を10kg/cm²まで下げ、更に1時間反応させて、表1に示す物性のプレポリマーを得た。次に、このプレポリマーを100℃、減圧下で12時間乾燥し、2mm以下の大きさまで粉碎し、25mmφ、L/D=25、2ベント口の2軸押出機（東洋精機製作所製「ラボプラストミル2D25W」）を使用し熔融重合を行った。押出機のシリンダー温度は330℃に設定し、樹脂温度を325～330℃に調節した。ホッパーは酸素含有量50ppmの窒素ガスでシールした。また、第1ベントは開放し、前記の窒素ガスでシールし、第2ベントは真空ポンプを使用して50mmHgの減圧度を保った。スク

リユー回転数は40rpmに設定し、ホッパーからのプレポリマー供給量は1kg/時間とした。熔融滞留時間は4分間であった。得られたポリマーの物性を表1に示す。なお、熔融滞留時間は上記のプレポリマーにカーボンブラックを0.1%配合して同様に2軸押出機内に投入し、同一条件下で熔融重合を行い、その際のカーボンブラックの滞留時間を目視することにより測定した。

【0042】実施例2

実施例1で得られた粉碎後のプレポリマーを使用して、熔融重合段階においてスクリュウ回転速度を100rpmに設定し、熔融滞留時間を2分とした以外は実施例1と同じ方法で熔融重合を行った。得られたポリマーの物性を表1に示す。

【0043】実施例3

ジアミン成分として、1,9-ノナンジアミン2152.7g(13.6モル)、2-メチル-1,8-オクタジアン379.9g(2.4モル)、1,6-ヘキサジアン521.1g(4.0モル)を使用した以外は実施例1と同じ方法でプレポリマーを合成し、次いで2軸押出機による熔融重合を行いポリマーを得た。プレポリマーおよびポリマーの物性を表1に示す。

【0044】実施例4

ジアミン成分として、1,9-ノナンジアミン1582.9g(10.0モル)、1,6-ヘキサジアン1302.9g(10.0モル)を使用した以外は実施例1と同じ方法でプレポリマーを合成し、次いで2軸押出機による熔融重合を行いポリマーを得た。プレポリマーおよびポリマーの物性を表1に示す。

【0045】比較例1

原料として、テレフタル酸3429.9g(20.4モル)、1,9-ノナンジアミン2690.9g(17.0モル)、2-メチル-1,8-オクタジアン474.9(3.0モル)、次亜リン酸ナトリウム水和物6.5g(原料に対して0.1重量%)および蒸留水2.2リットルを使用し、実施例1と同じ方法でプレポリマーを合成し、次いで2軸押出機による熔融重合を行いポリマーを得た。プレポリマーおよびポリマーの物性を表1に示す。

【0046】比較例2

原料として、テレフタル酸3627.0g(20.0モル)、1,9-ノナンジアミン2744.7g(17.34モル)、2-メチル-1,8-オクタジアン484.4(3.06モル)、次亜リン酸ナトリウム水和物6.5g(原料に対して0.1重量%)および蒸留水2.2リットルを使用し、実施例1と同じ方法でプレポリマーを合成し、次いで2軸押出機による熔融重合を行いポリマーを得た。プレポリマーおよびポリマーの物性を表1に示す。

【0047】比較例3

テレフタル酸3269.5g(19.60モル)、1,9-ノナンジアミン2690.9g(17.0モル)、2-メチル-1,8-オクタジアン474.9(3.0モル)、安息香酸97.7g(0.80モル)、次亜リン酸ナトリウム水和物6.5g(原料に対して0.1重量%)および蒸留水2.2リットルを、内容積20リットルのオートクレーブに入れ、窒素置換した。100℃で30分間攪拌し、2時間かけて内部温度を210℃に昇温した。この時、オートクレーブは22kg/cm²まで昇圧した。そのまま1時間反応を続けた後、230℃に昇温した時点で反応容器を急冷し、表1に示す物性のプレポリマーを得た。このプレポリマーを使用して、以降は実施例1と同じ方法で熔融重合を行いポリマーを得た。ポリマーの物性を表1に示す。

【0048】比較例4

実施例1で得られた粉碎後のプレポリマーを使用して、熔融重合段階においてスクリュウ回転速度を10rpmに設定し、熔融滞留時間を20分とした以外は実施例1と同じ方法で熔融重合を行いポリマーを得た。得られたポリマーの物性を表1に示す。

【0049】比較例5

実施例1で得られた粉碎後のプレポリマーを使用して、熔融重合段階においてシリンダー温度設定を360℃とした以外は実施例1と同じ方法で熔融重合を行いポリマーを得た。得られたポリマーの物性を表1に示す。

【0050】

【表1】

	単 位	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5
		9M-T	9M-T	69M-T	69-T	9M-T	9M-T	9M-T	9M-T	9M-T
プレポリマー物性										
反応率	%	91	91	93	86	90	95	66	91	91
[COOH]	mmol/g	0.51	0.51	0.49	0.66	0.67	0.16	1.02	0.51	0.51
[NH ₂]	mmol/g	0.47	0.47	0.43	0.55	0.29	0.52	0.99	0.47	0.47
[COOH] / [NH ₂]	—	109/100	109/100	114/100	120/100	231/100	31/100	103/100	109/100	109/100
[COOH] - [NH ₂]	mmol/g	0.04	0.04	0.06	0.11	0.38	-0.36	0.03	0.04	0.04
2 軸押出条件										
樹脂温度	℃	325-330	325-330	325-330	325-330	325-330	325-330	325-330	325-330	360
滞留時間	分	4	2	4	4	4	4	4	20	4
ポリマー物性										
反応率	%	99.5	99.3	99.0	99.4	99.0	99.2	98.8	99.4	99.5
[COOH]	mmol/g	0.06	0.09	0.14	0.11	0.60	0.02	0.22	0.07	0.08
[NH ₂]	mmol/g	<0.01	0.02	0.01	0.01	0.01	0.08	0.03	<0.01	<0.01
色 調	—	着色なし	着色なし	着色なし	着色なし	黄色	着色なし	淡黄色	黄色	黄色
耐加水分解性	%	81	80	70	68	59	72	67	65	55
耐熱老化性	—	着色なし	着色なし	着色なし	着色なし	着色なし	褐色	淡褐色	黄色	黄色

【0051】なお、表1の樹脂コードは以下のとおりである。

9M-T：1，9-ノナンジアミンと2-メチル-1，8-オクタンジアミンとテレフタル酸からなるポリアミド

69M-T：1，6-ヘキサレンジアミンと1，9-ノナンジアミンと2-メチル-1，8-オクタンジアミンとテレフタル酸からなるポリアミド

69-T：1，6-ヘキサレンジアミンと1，9-ノナンジアミンとテレフタル酸からなるポリアミド

【0052】

【発明の効果】以上の説明で明らかなように、本発明によれば、色調および耐加水分解性に優れたポリアミドを得ることができるので、このようなポリアミドは、自動車部品用途等の、特に、高度な耐加水分解性が要求されるような用途に好適に用いることができる。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4J001 DA01 DB01 DB04 DC14 EB05
EB06 EB07 EB08 EB09 EB13
EB14 EB36 EB37 EB46 EB55
EB56 EB60 EC08 EC09 EC13
FA01 FB03 FB05 FC03 FC05
FD01 GA12 GB02 GB06 GB12
GB16 JA01 JB50